

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)□□

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 4 7 5 9 7

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 11 - 47597

(43) 【公開日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 2 月 2 3 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 11 year (1999) February 23 day

(54) 【発明の名称】 水素化反応用触媒、及び水素化法

(54) [Title of Invention] HYDROGENATION CATALYST, AND HYDROGENATION METHOD

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

B01J 23/58

B01J 23/58

35/10 301

35/10 301

C07B 61/00 300

C07B 61/00 300

C07C 2/54

C07C 2/54

29/149

29/149

31/20

31/20

67/32

67/32

69/675

69/675

【 F I 】

[FI]

B01J 23/58 Z

B01J 23/58 Z

35/10 301 Z

35/10 301 Z

C07B 61/00 300

C07B 61/00 300

C07C 2/54

C07C 2/54

29/149

29/149

31/20

31/20

67/32

67/32

69/675

69/675

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 1 1

[Number of Claims] 11

【出願形態】 O L

[Form of Application] OL

【全頁数】 6

[Number of Pages in Document] 6

(21) 【出願番号】 特願平 9-203412

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 7 月 29 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【住所又は居所】 山口県宇部市西本町 1 丁目 12 番 32 号

(72) 【発明者】

【氏名】 池田 攻

【住所又は居所】 山口県宇部市常盤台 2557 山口大学
工学部内

(72) 【発明者】

【氏名】 大段 恭二

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 5
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、エステルや不飽和炭化水素などの水素化反应用触媒として、特に、副反応を抑えることができ、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化も抑えることができる、高活性の水素化反应用触媒を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、平均細孔径が 40~1000 Å であって、細孔容積が 0.2~1.5 ml/g であるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反应用触媒によ

(21) [Application Number] Patent application Hei 9 - 203412

(22) [Application Date] Heisei 9 year (1997) July 29 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000206

[Name] UBE INDUSTRIES LTD. (DN 69-056-0008)

[Address] Yamaguchi Prefecture Ube City Nishihommachi 1-12-32

(72) [Inventor]

[Name] Ikeda Isamu

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Joban platform
2557 Yamaguchi university Faculty of Engineering

(72) [Inventor]

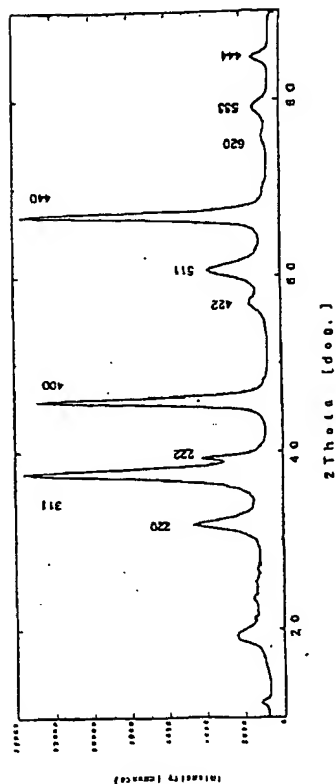
[Name] Oodan Kyoji

(57) [Abstract]

[Problem] It designates that as for this invention, especially, it can hold down the side reaction as ester and unsaturated hydrocarbon or other hydrogenation catalyst, hold down also accumulation of the organic matter and deterioration of catalyst with carbonizing it can, the hydrogenation catalyst of high activity offers as problem.

[Means of Solution] Problem of this invention, average pore diameter being 40 to 1000 Å, is achieved by the hydrogenation catalyst where in porous lithium aluminate which possesses spinel type structure where pore volume is the 0.2 to 1.5 ml/g noble

って達成される。



metal is borne with metallic state.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均細孔径が40～1000Åであって、細孔容積が0.2～1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒。

【請求項2】 多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウム、アルミニウム、二価金属を含み、Alに対するLiの原子比(Li:Al)が0.2:5.0～1.5:5.0であって、Alに対する二価金属の原子比(二価金属:Al)が2.0:5.0より小さい値である請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項3】 二価金属が、マグネシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、又は銅である請求項2記載の水素化反応用触媒。

【請求項4】 多孔質リチウムアルミネートが、式： $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{Al}_5\text{O}_{(15+x+2y)/2}$ (但し、xは0.2～1.5の範囲内の数、yは2.0より小さい数、x+2yは0.5～4.0の範囲内の数)で表される請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項5】 多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウムとアルミニウムを含み、Alに対するLiの原子比(Li:Al)が0.2:5.0～1.5:5.0である請求項1記載の水素化反応用触媒。

[Claim(s)]

[Claim 1] Average pore diameter being 40 to 1000 Å, hydrogenation catalyst where in porous lithium aluminate which possesses spinel type structure where pore volume is 0.2 to 1.5 ml/g noble metal is borne with metallic state.

[Claim 2] Porous lithium aluminate, including lithium, aluminum and divalent metal as metal component, the atomic ratio (Li:Al) of Li for Al being 0.2:5.0 to 1.5:5.0, it is a value where atomic ratio (divalent metal:Al) of divalent metal for Al is smaller than 2.0:5.0, the hydrogenation catalyst which is stated in Claim 1.

[Claim 3] Divalent metal, is magnesium, zinc, cobalt, nickel or copper, the hydrogenation catalyst which is stated in Claim 2.

[Claim 4] Hydrogenation catalyst where porous lithium aluminate, is displayed with type: $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{Al}_5\text{O}_{(15+x+2y)/2}$ (However, as for x at a quantity inside range of 0.2 to 1.5, as for y at a quantity which is smaller than 2.0, as for the x+2y, number inside range of 0.5 to 4.0), states in Claim 1.

[Claim 5] Porous lithium aluminate, including lithium and aluminum as metal component, atomic ratio (Li:Al) of Li for Al is 0.2:5.0 to 1.5:5.0, hydrogenation catalyst which is stated in the Claim 1.

【請求項6】 多孔質リチウムアルミネートが、式： $\text{Li}_x \text{Al}_5 \text{O}_{(15+x)/2}$ （但し、 x は0.5～1.5の範囲内の数）で表される請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項7】 多孔質リチウムアルミネートの比表面積が $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項8】 多孔質リチウムアルミネートのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合が25%以下である請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項9】 請求項1記載の水素化反応用触媒の存在下、カルボン酸エステルを水素化することを特徴とする水素化法。

【請求項10】 請求項1記載の水素化反応用触媒の存在下、不飽和炭化水素を水素化することを特徴とする水素化法。

【請求項11】 (1) 多孔質リチウムアルミネート前駆体を $250 \sim 350^\circ\text{C}$ で熱処理し、次いで $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成し、更に $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成して、多孔質リチウムアルミネートを生成させ、(2) その多孔質リチウムアルミネートに貴金属の化合物を担持し、(3) 担持された貴金属の化合物を還元することを特徴とする請求項1記載の水素化反応用触媒の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応に有用な新規な水素化反応用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応においては、触媒として、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などの貴金属が、活性炭、アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、炭化ケイ素などの担体に担持された触媒が多く使用されている。このうち、活性炭に貴金属が担持された触媒では、貴金属の安定性や、酸素又は空気による再生操作に問題の残ることが多い。また、シリカ又はゼオライトに貴金属が担持された触媒では、有機物の蓄積ならびにその炭化が起こりやすく、触媒が劣化して長時間の使用に問題がある。

【0003】 アルミナに貴金属が担持された触媒では、前記のような問題は起こらないものの、貴金属の高分散化が充分ではなく、触媒活性も高いものではない。更に、反応によっては、望ましくない副反応が起こるという問題が生

[Claim 6] Hydrogenation catalyst where porous lithium aluminate, is displayed with type: $\text{Li}_x \text{Al}_5 \text{O}_{(15+x)/2}$ (However, as for x number inside range of 0.5 to 1.5), states in Claim 1.

[Claim 7] Hydrogenation catalyst which is stated in Claim 1 where specific surface area of porous lithium aluminate is the 30 to 300 m^2/g .

[Claim 8] Hydrogenation catalyst which is stated in Claim 1 where defect ratio of center metal of tetrahedron oxygen of spinel structure of porous lithium aluminate is 25 % or lower.

[Claim 9] Under existing of hydrogenation catalyst which is stated in Claim 1, hydrogenation method which designates that hydrogenation it does carboxylic acid ester as feature.

[Claim 10] Under existing of hydrogenation catalyst which is stated in Claim 1, hydrogenation method which designates that hydrogenation it does unsaturated hydrocarbon as feature.

[Claim 11] (1) Thermal processing doing porous lithium aluminate precursor with 250 to 350°C , calcining next with the 400 to 600°C , furthermore calcining with 700 to 1000°C , forming porous lithium aluminate, (2) bearing compound of noble metal in porous lithium aluminate, production method of hydrogenation catalyst which (3) designates that compound of noble metal which is borne is reduced as feature, states in Claim 1.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards useful novel hydrogenation catalyst in ester and unsaturated hydrocarbon or other hydrogenation.

[0002]

[Prior Art] Regarding ester and unsaturated hydrocarbon or other hydrogenation, platinum, palladium, ruthenium, the rhodium and silver or other noble metal, catalyst which is borne in activated charcoal, the alumina, silica, zeolite, titania, zirconia and silicon carbide or other support are mainly used as catalyst. Among these, among catalyst where noble metal is borne in activated charcoal, there is many a thing where problem remains in regeneration operation due to the stability and oxygen or air of noble metal. In addition, with catalyst where noble metal is borne in silica or the zeolite, accumulation and carbonizing of organic substance are easy to happen, the catalyst deteriorating, in use of lengthy a problem is.

[0003] With catalyst where noble metal is borne in alumina, the aforementioned way as for problem although it does not happen, high dispersion conversion of noble metal is not satisfactory, is not something where also the catalytic activity is high.

じる。また、チタニア、ジルコニア、又は炭化ケイ素に貴金属が担持された触媒では、貴金属を多量に担持することや高分散させることが困難で、触媒活性も十分に高いとはいえない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として、前記のような問題のない触媒が望まれている。本発明は、特に、副反応を抑えることができ、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化も抑えることができる、高活性の水素化反応用触媒を提供することを課題とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、平均細孔径が40～1000Åであって、細孔容積が0.2～1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒によって達成される。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明の水素化反応用触媒は、平均細孔径が40～1000Åであって、細孔容積が0.2～1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなるものである。この貴金属としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などが挙げられ、本発明では、これら貴金属は金属状態で多孔質リチウムアルミネートに担持されている。

【0007】本発明の多孔質リチウムアルミネートとしては、多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウム、アルミニウム、二価金属を含むものであって、Alに対するLiの原子比(Li:Al)が0.2:5.0～1.5:5.0で、Alに対する二価金属の原子比(二価金属:Al)が2.0:5.0より小さい値である(特にLi:Alが0.2:5.0～1.3:5.0で、二価金属:Alが0.1:5.0～2.0:5.0である)前記の多孔質リチウムアルミネートが好適に挙げられる。

【0008】そして、この多孔質リチウムアルミネートは、特に、式： $Li_x Me_y Al_{15}O_{(15+x+2y)/2}$ (但し、xは0.2～1.5の範囲内の数、yは2.0より小さい数、 $x+2y$ は0.5～4.0の範囲内の数)で表される前記の多孔質リチウムアルミネートであることが好ましい。前記の二価金属としては、マグネシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、銅が好ましいが、中でもマグネシウム、亜鉛が好ましく、更には亜鉛が好ましい。金属成分としてリチウム、アルミニウム及び二価金属を含む多孔質二価金属リ

Furthermore, problem that occurs desirable side reaction happens depending upon reaction. In addition, with catalyst where noble metal is borne in titania, the zirconia or silicon carbide, thing and high dispersion which bear noble metal in the large amount being difficult to do, either catalytic activity is not high in the satisfactory.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As ester and unsaturated hydrocarbon or other hydrogenation catalyst, aforementioned way catalyst which does not have problem is desired. It designates that as for this invention, especially, it can hold down the side reaction, hold down also accumulation of organic matter and the deterioration of catalyst with carbonizing it can, hydrogenation catalyst of the high activity offers as problem.

[0005]

[Means to Solve the Problems] Problem of this invention, average pore diameter being 40 to 1000 Å, is achieved by the hydrogenation catalyst where in porous lithium aluminate which possesses spinel type structure where pore volume is the 0.2 to 1.5 ml/g noble metal is borne with metallic state.

[0006]

[Embodiment of Invention] Hydrogenation catalyst of this invention, average pore diameter being 40 to 1000 Å, is something wherein porous lithium aluminate which possesses spinel type structure where pore volume is 0.2 to 1.5 ml/g the noble metal is borne with metallic state. As this noble metal, platinum, palladium, ruthenium, rhodium and the silver etc are listed, with this invention, as for these noble metal with the metallic state are borne in porous lithium aluminate.

[0007] As porous lithium aluminate of this invention, porous lithium aluminate, being something which includes the lithium, aluminum and divalent metal as metal component, atomic ratio (Li:Al) of the Li for Al being 0.2:5.0 to 1.5:5.0, you can list to ideal (Especially Li:Al being 0.2:5.0 to 1.3:5.0, divalent metal:Al is 0.1:5.0 to 2.0:5.0.) aforementioned porous lithium aluminate which is a value where atomic ratio (divalent metal:Al) of divalent metal for the Al is smaller than 2.0:5.0.

[0008] And, as for this porous lithium aluminate, especially, it is desirable to be as aforementioned porous lithium aluminate which is displayed with type: $Li_x Me_y Al_{15}O_{(15+x+2y)/2}$ (However, as for x at a quantity inside range of 0.2 to 1.5, as for y at a quantity which is smaller than 2.0, as for the $x+2y$ number inside range of 0.5 to 4.0). As aforementioned divalent metal, magnesium, zinc, cobalt, the nickel and copper are desirable, but magnesium and zinc are desirable even among them, furthermore zinc is desirable. You can list for example lithium zinc aluminate and lithium

チウムアルミネートとしては、例えば、リチウム亜鉛アルミネート、リチウムマグネシウムアルミネートが挙げられる。

【0009】また、本発明の多孔質リチウムアルミネートとしては、多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウムとアルミニウムを含むものであって、Alに対するLiの原子比(Li:Al)が0.2:5.0~1.5:5.0、特に0.5:5.0~1.5:5.0である前記の多孔質リチウムアルミネートが好適に挙げられる。そして、この多孔質リチウムアルミネートは、特に、式： $Li_x Al_5 O_{(15+x)/2}$ (但し、xは0.5~1.5の範囲内の数)で表される前記の多孔質リチウムアルミネートであることが好ましい。

【0010】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、X線回折によれば、 $Li_x Me_y Al_5 O_8$ 又は $Li Al_5 O_8$ で表される化合物の結晶構造に由来する回折線のみが現れるか、あるいは $Li_x Me_y Al_5 O_8$ 又は $Li Al_5 O_8$ で表される化合物の結晶構造に由来する回折線と $Li AlO_2$ にて表される化合物の結晶構造に由来する回折線とが現れる化合物である。なお、本発明で使用する多孔質リチウムアルミネートのスピネル構造は、欠陥スピネル構造であってもよい。

【0011】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、その表面部分のみがスピネル構造を持つものであってもよく、例えば、表面部分がスピネル構造を持ち、内部が非晶質あるいは他の結晶構造のものであってもよい。また、本発明で使用する多孔質リチウムアルミネートは、その内部の化学組成が表面部分と同一である必要はなく、例えば、内部がアルミナなど他の物質から構成されているものであってもよい。

【0012】なお、本発明の多孔質リチウムアルミネートは、その表面に強い酸点(アンモニアの吸着によって発生する吸着熱が90kJ/モル以上である部位)を持たないか、あるいは強い酸点を持つ場合でもその値が0.1ミリモル/g以下であることが好ましい。アンモニアの吸着により発生する吸着熱は、「表面、第20巻、第12号、697頁」以降に記載の方法により測定できる。

【0013】また、本発明の多孔質リチウムアルミネートは、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合が25%以下であることが好ましい。このスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は、「J. Ceramic Soc. Jpn., 104, 774 (1996)」以降に記載のプロファイルフィッティング法により測定されるものである。

【0014】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、通常、粉末、粒子状、又はペレットなどの成形体として用いられる。それらのサイズは特に限定されないが、粉末では

magnesium aluminate as porous divalent metal lithium aluminate which includes the lithium, aluminum and divalent metal as metal component.

[0009] In addition, porous lithium aluminate, being something which includes lithium and the aluminum as metal component as porous lithium aluminate of this invention, you can list the ideal aforementioned porous lithium aluminate where atomic ratio (Li:Al) of Li for the Al is 0.2:5.0 to 1.5:5.0 and especially 0.5:5.0 to 1.5:5.0. And, as for this porous lithium aluminate, especially, it is desirable to be the aforementioned porous lithium aluminate which is displayed with type: $Li_x Al_5 O_{(15+x)/2}$ (However, as for x number inside range of 0.5 to 1.5).

[0010] As for porous lithium aluminate of this invention, according to X-ray diffraction, $Li_x Me_y Al_5 O_8$ which derives in crystal structure of compound which is displayed with $Li Al_5 O_8$ or only diffraction line which derives in crystal structure of compound which is displayed with $Li Al_5 O_8$ appears or, or $Li_x Me_y Al_5 O_8$ or diffraction line and diffraction line which derives in crystal structure of compound which is displayed with $Li AlO_2$ is a compound where. Furthermore, spinel structure of porous lithium aluminate which is used with this invention may be defect spinel structure.

[0011] Porous lithium aluminate of this invention may be something where only surface part has the spinel structure, for example surface part inside may be something of amorphous or other crystal structure with spinel structure. In addition, porous lithium aluminate which is used with this invention does not have the necessity for chemical composition of inside to be same as surface part, the for example inside may be something which such as alumina from other substance is constituted.

[0012] Furthermore, porous lithium aluminate of this invention does not have acid site (site where adsorption heat which occurs due to adsorption of the ammonia is 90kJ/mole or more.) which is strong in surface, or it is desirable even with when it has the strong acid site for value to be below 0.1 millimole/g. It can measure adsorption heat which occurs due to adsorption of the ammonia, due to method which is stated after "surface, Vol. 20, 12th number, 697 page".

[0013] In addition, as for porous lithium aluminate of this invention, it is desirable for defect ratio of center metal of tetrahedron oxygen of spinel structure to be 25% or lower. defect ratio of center metal of tetrahedron oxygen of this spinel structure is something which is measured by profile fitting method which is stated after "J. Ceramic Soc. Jpn., 104, 774 (1996)".

[0014] Porous lithium aluminate of this invention is used usually, as powder, the particle or pellet or other molded article. Those size especially are not limited, but with powder those of the

粒径20～100 μm のもの、粒子状では4～200メッシュのもの、成形体では直径0.5～10mmのものが好ましい。また、本発明の多孔質リチウムアルミネートは、比表面積(BET比表面積)が30～300 m^2/g 、特に50～200 m^2/g 、更には50～150 m^2/g であることが好ましい。

【0015】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、比表面積(BET比表面積)が30 m^2/g 以上、好ましくは30～300 m^2/g のアルミナ粒子とリチウム塩(硝酸リチウム、水酸化リチウム等)から製造することができ、また、アルミナゾルと前記リチウム塩から製造することもできる。このとき、多孔質リチウムアルミネート前駆体(アルミナ粒子にリチウム塩を吸着又は付着させたもの、あるいはアルミナゾルとリチウム塩の混合物)を500 $^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは700～1000 $^{\circ}\text{C}$ で1～20時間焼成することによって、多孔質リチウムアルミネートが形成されるが、これら前駆体はまず300 $^{\circ}\text{C}$ 付近(250～350 $^{\circ}\text{C}$)で0.5～5時間熱処理し、次いで500 $^{\circ}\text{C}$ 付近(400～600 $^{\circ}\text{C}$)で0.5～5時間焼成し、更に700～1000 $^{\circ}\text{C}$ で1～20時間焼成することが好ましい。なお、この製造においては、必要に応じて、原料に前記二価金属の水溶性塩を加えることができる。

【0016】本発明の水素化反応用触媒は、前記のような多孔質リチウムアルミネートに、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀等の貴金属が金属状態で担持されているものである。この触媒において、貴金属の担持量は、貴金属原子として、多孔質リチウムアルミネートに対して0.1～10重量%、特に0.5～7重量%であることが好ましい。なお、これら貴金属の中では、白金、パラジウム、ルテニウムが好ましい。

【0017】貴金属が多孔質リチウムアルミネートに金属状態で担持された触媒は、含浸法、蒸発乾固法等の通常の担持法により、前記貴金属の化合物が多孔質リチウムアルミネートに担持された触媒を得た後、これを水素、一酸化炭素、ギ酸ナトリウム、ヒドラジン、シュウ酸、ホルマリン等の還元剤により20～300 $^{\circ}\text{C}$ で還元することによって得ることができる。なお、貴金属が多孔質リチウムアルミネートに金属状態で担持された触媒の細孔特性及び比表面積は、担体として用いる多孔質リチウムアルミネートの細孔特性及び比表面積と実質的に同一である。

【0018】このとき、貴金属の化合物としては、例えば、前記貴金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物)、無機酸塩(硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩等)、有機酸塩(酢酸塩、安息香酸塩、アセチルアセトナート等)が使用される。それらの具体例としては、塩化白金、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、フッ化パラジウム、テトラクロロパラジウム酸リチウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジ

particle diameter 20 to 100 μm , with particle those of 4 to 200 mesh, with molded article those of the diameter 0.5 to 10 mm are desirable. In addition, as for porous lithium aluminate of this invention, specific surface area (BET specific surface area) 30 to 300 m^2/g and the especially 50 to 200 m^2/g , furthermore being a 50 to 150 m^2/g is desirable.

[0015] As for porous lithium aluminate of this invention, specific surface area (BET specific surface area) can also be able to produce from alumina sol and aforementioned lithium salt, in addition, from the alumina particle and lithium salt (Such as lithium nitrate and lithium hydroxide) of 30 m^2/g or greater and preferably 30 to 300 m^2/g . porous lithium aluminate is formed this time, porous lithium aluminate precursor (In alumina particle lithium salt those which it adsorbs or deposit, or blend of alumina sol and lithium salt) 1 to 20 hour by calcining with 500 $^{\circ}\text{C}$ or higher and preferably 700 to 1000 $^{\circ}\text{C}$, but 0.5 to 5 hours thermal processing it does these precursor first with 300 $^{\circ}\text{C}$ vicinity (250 to 350 $^{\circ}\text{C}$), 0.5 to 5 hours calcines next with 500 $^{\circ}\text{C}$ vicinity (400 to 600 $^{\circ}\text{C}$), furthermore the 1 to 20 hour it is desirable with 700 to 1000 $^{\circ}\text{C}$ to calcine. Furthermore, it is possible to add water soluble salt of aforementioned divalent metal to according to need and starting material, at time of this producing.

[0016] Hydrogenation catalyst of this invention aforementioned way in porous lithium aluminate, is something where platinum, palladium, ruthenium, rhodium and the silver or other noble metal are borne with metallic state. In this catalyst, as for support amount of noble metal, it is desirable to be a 0.1 to 10 weight% and a especially 0.5 to 7 weight% as noble metal atom, vis-a-vis porous lithium aluminate. Furthermore, in these noble metal, platinum, palladium and ruthenium are desirable.

[0017] It can acquire catalyst where noble metal in porous lithium aluminate is borne with the metallic state, by reducing with 20 to 300 $^{\circ}\text{C}$ after acquiring catalyst where the compound of aforementioned noble metal is borne in porous lithium aluminate by the impregnation method and evaporating to dry solid method or other conventional bearing method, this with hydrogen, carbon monoxide, sodium formate, the hydrazine, oxalic acid and formalin or other reducing agent. Furthermore, pore characteristic and specific surface area of catalyst where noble metal in the porous lithium aluminate is borne with metallic state pore characteristic and specific surface area of porous lithium aluminate which it uses as support are same substantially.

[0018] This time, as compound of noble metal, halide of for example aforementioned noble metal (chloride, bromide, iodide and fluoride), inorganic acid salt (Such as nitrate salt, sulfate and phosphate), organic acid salt (Such as acetate, benzoate and acetoacetate) is used. As those concrete example, you can list platinum chloride, palladium chloride, palladium bromide, the palladium iodide, fluoride palladium, lithium tetrachloroplatinate, sodium tetrachloroplatinate, potassium tetrachloroplatinate,

ウム酸カリウム、塩化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、塩化ロジウム、臭化ロジウム、ヨウ化ロジウム等のハロゲン化物や、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、リン酸パラジウム、硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸銀等の無機酸塩や、酢酸パラジウム、安息香酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、酢酸ロジウム等の有機酸塩が挙げられる。

【0019】本発明の水素化反応用触媒は、カルボン酸エステル（例えば、モノカルボン酸エステル、ジカルボン酸ジエステル等）を水素化してオキシカルボン酸エステル及び／又はアルコールを得る水素化法や、不飽和炭化水素（例えば、ヘテロ環式不飽和炭化水素、アセチレン系炭化水素等）を水素化して飽和炭化水素を得る水素化法などにおいて、副反応を引き起こすことがなく、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化を引き起こさない、高活性の触媒として有用である。例えば、シュウ酸ジエステル等のカルボン酸エステル（特に、ジカルボン酸ジエステル）の水素化反応においては、グリコール酸エステル等のオキシカルボン酸エステル及び／又はエチレングリコール等のアルコールを高転化率及び高選択率で得ることができる。また、キノリン、イソキノリン等の不飽和炭化水素（特に、ヘテロ環式不飽和炭化水素）の水素化反応においては、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン等の飽和炭化水素を高転化率及び高選択率で得ることができる。

【0020】カルボン酸エステルの水素化は、例えば、本発明の水素化反応用触媒を充填した反応器に、カルボン酸エステルを供給して気相で行うことができる。このとき、反応温度は80～300℃、特に130～250℃であることが好ましい。反応圧力は、通常は常圧又は加圧が適当である。また、接触時間は、0.1～20秒、特に0.5～10秒程度であることが好ましい。また、本発明の反応は気相に限られるものではなく、例えば、液相懸濁系やトリクル方式でも行うことができる。液相懸濁系の場合、水素化反応触媒をカルボン酸エステルに対して0.1～10重量％使用し、反応温度80～300℃、好ましくは100～250℃、水素圧1～200 kg/cm² G、好ましくは10～150 kg/cm² Gで水素化が行われる。なお、生成したオキシカルボン酸エステル及び／又はアルコールは蒸留等により分離される。

【0021】不飽和炭化水素の水素化は、例えば、本発明の水素化反応用触媒を充填した反応器に、不飽和炭化水素を供給して気相で行うことができる。このとき、反応温度は100～300℃、特に130～250℃であることが好ましい。反応圧力は、通常は常圧又は加圧が適当である。また、接触時間は、0.1～20秒、特に0.5～10秒程度であることが好ましい。また、本発明の反応は気相に限られるものではなく、例えば、液相懸濁系やトリクル

ruthenium chloride, the ruthenium iodide, rhodium chloride, rhodium bromide, rhodium iodide or other halide and palladium nitrate, palladium sulfate, the palladium phosphate, rhodium nitrate, rhodium sulfate, silver nitrate or other inorganic acid salt and palladium acetate, palladium benzoate, the palladium acetoacetate and rhodium acetate or other organic acid salt.

[0019] As for hydrogenation catalyst of this invention, hydrogenation doing carboxylic acid ester (Such as for example mono carboxylic acid ester and dicarboxylic acid diester), hydrogenation method which obtains hydroxy carboxylic acid ester and/or alcohol and, hydrogenation doing unsaturated hydrocarbon (Such as for example heterocyclic unsaturated hydrocarbon and acetylene hydrocarbon), there are not times when it causes the side reaction in hydrogenation method etc which obtains saturated hydrocarbon, the accumulation of organic matter and deterioration of catalyst with the carbonizing they do not cause, it is useful as catalyst of high activity. Regarding hydrogenation of for example oxalic acid diester or other carboxylic acid ester (Especially, dicarboxylic acid diester), glycolic acid ester or other hydroxy carboxylic acid ester and/or ethyleneglycol or other alcohol can be acquired with the high conversion ratio and high selectivity. In addition, perhydroquinoline and perhydroisoquinoline or other saturated hydrocarbon can be acquired with high conversion ratio and high selectivity regarding hydrogenation of quinoline and isoquinoline or other unsaturated hydrocarbon (Especially, heterocyclic unsaturated hydrocarbon).

[0020] Supplying carboxylic acid ester to reactor which is filled, to do hydrogenation catalyst of the for example this invention with vapor phase it is possible hydrogenation of carboxylic acid ester. This time, as for reaction temperature it is desirable to be a 80 to 300 °C and especially 130 to 250 °C. As for reaction pressure, usually ambient pressure or pressurization is suitable. In addition, as for contact time, it is desirable to be a 0.1 to 20 second and especially 0.5 to 10 second extent. In addition, reaction of this invention is not something which is limited to vapor phase, it is possible to do even with for example liquid phase suspension and trickle system. In case of liquid phase suspension, hydrogenation catalyst 0.1 to 10 weight% is used vis-a-vis carboxylic acid ester, the hydrogenation is done with reaction temperature 80 to 300 °C, preferably 100 to 250 °C, hydrogen pressure 1 to 200 kg/cm² G and preferably 10 to 150 kg/cm² G. Furthermore, hydroxy carboxylic acid ester and/or alcohol which is formed is separated by distillation etc.

[0021] Supplying unsaturated hydrocarbon to reactor which is filled, to do hydrogenation catalyst of the for example this invention with vapor phase it is possible hydrogenation of unsaturated hydrocarbon. This time, as for reaction temperature it is desirable to be a 100 to 300 °C and especially 130 to 250 °C. As for reaction pressure, usually ambient pressure or pressurization is suitable. In addition, as for contact time, it is desirable to be a 0.1 to 20 second and especially 0.5 to 10 second extent. In

方式でも行うことができる。液相懸濁系の場合、水素化反応触媒を不飽和炭化水素に対して0.1～10重量%使用し、反応温度80～300℃、好ましくは100～250℃、水素圧1～200 kg/cm² G、好ましくは10～150 kg/cm² Gで水素化が行われる。なお、生成した飽和炭化水素は蒸留等により分離される。

【0022】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、原料の転化率及び生成物の選択率（消費された原料に対する生成物の割合）はモル基準で求めた。

【0023】実施例1

【多孔質リチウムアルミネートの調製】純水300mlに硝酸リチウム (LiNO₃) 4.87gと硝酸亜鉛 [Zn(NO₃)₂ · 2H₂O] 7.0gを溶解して、水浴上で80℃に加熱した後、同温度で攪拌しながら、この溶液にアルミナゾル150g (Al₂O₃として20重量%)を徐々に加えて1時間攪拌した。次いで、得られた泥状物をロータリーエバポレーターに入れて水分を蒸発させた後、押し出し成型して粒状物を得た。この粒状物を、空気中にて、110℃で乾燥し、更に300℃で2時間熱処理し、最後に500℃で3時間、800℃で5時間焼成した。得られた焼成物（多孔質リチウムアルミネート）は、XRD分析（図1）及びICP分析より、Li:Zn:Al=0.6:0.2:5のリチウム亜鉛アルミネート (Li_{0.6}Zn_{0.2}Al₅O₈)であった。また、その比表面積（BET比表面積）は81m²/gであり、水銀圧入法により平均細孔径は114Åで、細孔容積は0.31ml/gであった。なお、XRD分析に基づくプロファイルフィッティングにより、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は7%であった。

【0024】【水素化反応用触媒の調製】塩化ルテニウム (RuCl₃ · 3H₂O) 1.2933gを塩酸3mlと蒸留水17.8mlの溶液に溶解し、この溶液に前記の多孔質リチウムアルミネート（リチウム亜鉛アルミネート）9gを加えた。蒸発乾固法により該リチウムアルミネートに塩化ルテニウムを担持させた後、得られた固形物を7.7重量%ギ酸ナトリウム水溶液50ml中で60℃にて6時間還元した。次いで、還元物を濾過して水洗し、窒素雰囲気中、130℃で乾燥して、ルテニウム金属が多孔質リチウムアルミネートに担持された水素化反応触媒（A）を得た。この触媒のルテニウム担持量は多孔質リチウムアルミネートに対して5重量%であった。

【0025】【シュウ酸ジメチルの水素化】130ml容のオートクレーブに、シュウ酸ジメチル7.7g、メタノ

addition, reaction of this invention is not something which is limited to vapor phase, it is possible to do even with for example liquid phase suspension and trickle system. In case of liquid phase suspension, hydrogenation catalyst 0.1 to 10 weight% is used vis-a-vis unsaturated hydrocarbon, the hydrogenation is done with reaction temperature 80 to 300 °C, preferably 100 to 250 °C, hydrogen pressure 1 to 200 kg/cm²G and preferably 10 to 150 kg/cm²G. Furthermore, saturated hydrocarbon which is formed is separated by distillation etc.

[0022]

[Working Example(s)] Next, listing Working Example and Comparative Example, you explain this invention concretely. Furthermore, it sought conversion ratio of starting material and selectivity (Ratio of product for starting material which is consumed.) of the product with mole reference.

[0023] Working Example 1

(Manufacturing porous lithium aluminate) melting lithium nitrate (LiNO₃) 4.87g and zinc nitrate (Zn(NO₃)₂ · 2H₂O) 7.0g in pure water 300 ml, after heating to 80 °C on water bath, while agitating with same temperature, adding alumina sol 150g (As Al₂O₃ 20 weight %) to this solution gradually, the 1 hour it agitated. Next, inserting slush state ones which are acquired in rotary evaporator, after evaporating, extrusion molding doing water, it acquired granule. In air, it dried this granule, with 110 °C, furthermore the 2 hours thermal processing did with 300 °C, with 500 °C 5 hours calcined lastly with 3 hours and 800 °C. sinter (porous lithium aluminate) which is acquired, from XRD analysis (Figure 1) and ICP analysis, was lithium zinc aluminate (Li_{0.6}Zn_{0.2}Al₅O₈) of Li:Zn:Al=0.6:0.2:5. In addition, specific surface area (BET specific surface area) was 81 m²/g, as for average pore diameter with 114 Å, as for pore volume was 0.31 ml/g with mercury intrusion method. Furthermore, defect ratio of center metal of tetrahedron oxygen of spinel structure was the 7 % with profile fitting which is based on XRD analysis.

[0024] [Manufacturing hydrogenation catalyst] Ruthenium chloride (RuCl₃ · 3H₂O) 1.2933g was melted in solution of hydrochloric acid 3 ml and distilled water 17.8 ml, the aforementioned porous lithium aluminate (lithium zinc aluminate) 9g was added to this solution. After bearing ruthenium chloride in said lithium aluminate with evaporating to dry solid method, the solid which is acquired in 7.7 weight % sodium formate aqueous solution 50 ml 6 hours was reduced with the 60 °C. Next, filtering reduced product, water washing it did, in nitrogen atmosphere, dried with the 130 °C, it acquired hydrogenation catalyst (A) where ruthenium metal is borne in the porous lithium aluminate. ruthenium support amount of this catalyst was 5 weight % vis-a-vis porous lithium aluminate.

[0025] [Hydrogenation of dimethyl oxalate] In autoclave of 130 ml capacity, hydrogenation catalyst (A) 2g which is acquired with

ール80ml、及び実施例1で得られた水素化反応用触媒(A)2gを入れ、水素圧60kg/cm²Gの定圧で130℃にて5時間水素化反応を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、シュウ酸ジメチル転化率が95.4%で、グリコール酸メチル選択率が86.5%であった。

[0026] 比較例1

〔水素化反応用触媒の調製〕実施例1において、多孔質リチウムアルミネートに代わりに市販のγ-アルミナ(RN:水沢化学製)を800℃で5時間焼成したものを用いたほかは、実施例1と同様の操作を行って、ルテニウム金属がアルミナに担持された水素化反応用触媒(B)を得た。この触媒のルテニウム担持量はアルミナに対して5重量%であった。なお、このアルミナの焼成物は、比表面積が170m²/gであり、平均細孔径が123Åで、細孔容積は0.4ml/gであった。また、XRD分析に基づくプロファイルフィッティングにより、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は35%であった。

[0027]〔シュウ酸ジメチルの水素化〕実施例1において、水素化反応用触媒(A)の代わりに上記の水素化反応用触媒(B)2gを用いたほかは、実施例1と同様に水素化反応を行った。その結果、シュウ酸ジメチル転化率が89.1%で、グリコール酸メチル選択率が79.2%であった。実施例1及び比較例1の結果を表1に示す。

[0028]

〔表1〕

実施例 及び 比較例	水素化 反応用 触媒	シュウ酸 ジメチル 転化率 %	グリコール酸 メチル 選択率 %
実施例1	A	95.4	86.5
比較例1	B	89.1	79.2

A: Ru-Li_{0.6}Zn_{0.2}Al₅O₈

B: Ru-Al₂O₃

[0029] 実施例2

〔キノリンの水素化〕130ml容のオートクレーブに、キノリン(純度99.9%;イオウ分1ppm)60gと実施例1で得られた水素化反応用触媒(A)3gを入れ、水素圧100kg/cm²Gの定圧で180℃にて30時間水素化反応を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、キノリン転化率が98.1%で、パーヒドロキノリン選択率が95.5%であった。

[0030] 比較例2

dimethyl oxalate 7.7g, the methanol 80 ml, and Working Example 1 was inserted, with constant pressure of the hydrogen pressure 60 kg/cm²G 5 hours hydrogenation was done with 130 °C. When reaction mixture was analyzed with gas chromatography, dimethyl oxalate conversion ratio being 95.4 %, the glycolic acid methyl selectivity was 86.5 %.

[0026] Comparative Example 1

[Manufacturing hydrogenation catalyst] In Working Example 1, in porous lithium aluminate in substituting commercial γ-alumina (RN: Mizusawa Kagaku make) 5 hours besides those which are calcined are used, doing operation of being similar to Working Example 1, it acquired hydrogenation catalyst (B) where ruthenium metal is borne in alumina with 800 °C. ruthenium support amount of this catalyst was 5 weight % vis-a-vis alumina. Furthermore, as for sinter of this alumina, specific surface area was 170 m²/g, the average pore diameter was 123 Å, pore volume was 0.4 ml/g. In addition, defect ratio of center metal of tetrahedron oxygen of spinel structure was the 35 % with profile fitting which is based on XRD analysis.

[0027] [Hydrogenation of dimethyl oxalate] In Working Example 1, besides above-mentioned hydrogenation catalyst (B) 2g is used in place of the hydrogenation catalyst (A), hydrogenation was done in same way as Working Example 1. As a result, dimethyl oxalate conversion ratio being 89.1 %, glycolic acid methyl selectivity was 79.2 %. Result of Working Example 1 and Comparative Example 1 is shown in Table 1.

[0028]

〔Table 1〕

[0029] Working Example 2

[Hydrogenation of quinoline] In autoclave of 130 ml capacity, quinoline (purity 99.9 %; sulfur amount 1 ppm) 60g and hydrogenation catalyst (A) 3g which is acquired with Working Example 1 were inserted, with constant pressure of hydrogen pressure 100 kg/cm²G the 30 hour hydrogenation was done with 180 °C. When reaction mixture was analyzed with gas chromatography, quinoline conversion ratio being 98.1 %, the perhydroquinoline selectivity was 95.5 %.

[0030] Comparative Example 2

【キノリンの水素化】実施例1において、水素化反応用触媒(A)の代わりに上記の水素化反応用触媒(B)2gを用いたほかは、実施例1と同様に水素化反応を行った。その結果、キノリン転化率が78.7%で、パーヒドロキノリン選択率が75.8%であった。実施例2及び比較例2の結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

実施例 及び 比較例	水素化 反応用 触媒	キノリン 転化率 %	パーヒドロ キノリン 選択率 %
実施例2	A	98.1	95.5
比較例2	B	78.7	75.8

A: $\text{Ru-Li}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_5\text{O}_8$
B: $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$

【0032】

【発明の効果】本発明により、副反応を引き起こすことなく、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化を引き起こさない、高活性の水素化反応用触媒を提供できる。本発明の水素化反応用触媒は、特にエステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた多孔質リチウムアルミネート(リチウム亜鉛アルミネート)のXRDスペクトルを示す。

[Hydrogenation of quinoline] In Working Example 1, besides above-mentioned hydrogenation catalyst (B) 2g is used in place of the hydrogenation catalyst (A), hydrogenation was done in same way as Working Example 1. As a result, quinoline conversion ratio being 78.7 %, perhydroquinoline selectivity was 75.8 %. Result of Working Example 2 and Comparative Example 2 is shown in Table 2.

[0031]

[Table 2]

[0032]

[Effects of the Invention] With this invention, there are not times when side reaction is caused, the accumulation of organic matter and deterioration of catalyst with the carbonizing they do not cause, hydrogenation catalyst of high activity can be offered. Hydrogenation catalyst of this invention is useful as especially ester and the unsaturated hydrocarbon or other hydrogenation catalyst.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] XRD spectrum of porous lithium aluminate (lithium zinc aluminate) which is acquired with Working Example 1 is shown.

【図1】

[Figure 1]

